

**CONTRIBUCION EXPERIMENTAL A LA CALORIMETRIA
DE LOS CEMENTOS HIDRAULICOS**

Lic. Jaime A. Gainza *

Qco. Francisco Da Cruz

SERIE II, Nº 345

* Responsable del Area Betunes del LEMIT.

INTRODUCCION

La presente publicación se refiere al procedimiento práctico mediante el cual se consigue convertir un frasco Dewar o simplemente un termo comercial en un calorímetro apto para ser usado en la determinación del calor de hidratación de cementos hidráulicos por el denominado método del frasco aislante (1, 3).

Se describen las condiciones físicas y las características del equipo necesario para realizar esa calibración, se muestran ejemplos de calibraciones realizadas en el LE-MIT para incorporar calorímetros a la Sección Fisicoquímica y se da el cálculo de errores del procedimiento aplicado.

El método en cuestión se usa para medir en forma continua el calor desprendido durante el fraguado de un cemento hidráulico (1, 3).

Con el cemento a ensayar se prepara una probeta de mortero que se coloca dentro de un recipiente de hojalata estanco. Este se dispone en el calorímetro y se mide luego su temperatura en función del tiempo mediante un termómetro adecuado.

Una parte del calor desprendido durante la hidratación se emplea en elevar la temperatura del sistema y la restante es transferida al medio.

Como consecuencia de un balance térmico practicado en las condiciones que se pueden consultar en la bibliografía (1, 2, 3) se obtiene para el calor total Q_0^t , liberado desde el comienzo de la reacción hasta un instante t , la siguiente expresión de cálculo:

$$Q_0^t = M (\theta_t - \theta_0) + \int_0^t a \theta dt \quad (1)$$

donde el término $M (\theta_t - \theta_0)$ representa el calor acumulado por el mortero desde el comienzo del ensayo, y el término

$$\int_0^t a \theta dt$$

representa el calor perdido hasta el tiempo t . En dichos términos los símbolos designan las siguientes magnitudes:

M (calorías/grado): masa calorífica del frasco aislante y accesorios usados; y

a (calorías/hora, grado): coeficiente de pérdida para el calentamiento θ , característico del frasco aislante usado.

θ ($^{\circ}\text{C}$): calentamiento del mortero en el instante t = temperatura del mortero - temperatura del testigo (mortero inerte en frasco aislante similar).

t (horas): tiempo durante el cual se ha desprendido la cantidad de calor Q_0^t (calorías).

El calor de hidratación q de un cemento para un tiempo t viene dado por:

$$q = \frac{Q_0^t}{c}$$

donde c es el peso del cemento usado en la preparación del mortero.

En la expresión (1) correspondiente al valor de Q_0^t , θ y el tiempo se miden durante el ensayo. En cambio los valores M y a deben conocerse con anterioridad.

La calibración se reduce a la determinación, una sola vez, de esos valores de M y a característicos de cada frasco aislante usado.

La determinación y el uso de esos dos parámetros, masa térmica M y coeficiente de pérdida a es lo que diferencia a los calorímetros del método del frasco aislante de otros calorímetros, en los cuales se conoce y usa solamente la masa térmica. Tales son los casos del calorímetro adiabático y del isotérmico, que pueden también aplicarse al estudio del calor de fraguado de los cementos, el último de aquéllos a través de un procedimiento indirecto de disolución química.

En este trabajo se dan soluciones prácticas a todos los diversos aspectos de la determinación de ambos parámetros de la calibración.

DESCRIPCION DEL INSTRUMENTAL UTILIZADO.
TAREA EXPERIMENTAL

Se describe a continuación el instrumental con que se ha contado para la realización de este trabajo:

- 5 frascos Dewar importados de 1,5 litros de capacidad de boca ancha.
- 5 termómetros de -10 a 60°C graduados al $0,1^{\circ}\text{C}$.
- 1 registrador electrónico de 2 canales, marca Sargent Modelo 72180-82.
- 2 resistencias eléctricas patrones de $0,1$ y 1Ω .
- 1 fuente de tensión rectificáda con un alcance de 30 volt.
- 1 sala de ensayos de ambiente permanentemente acondicionado.

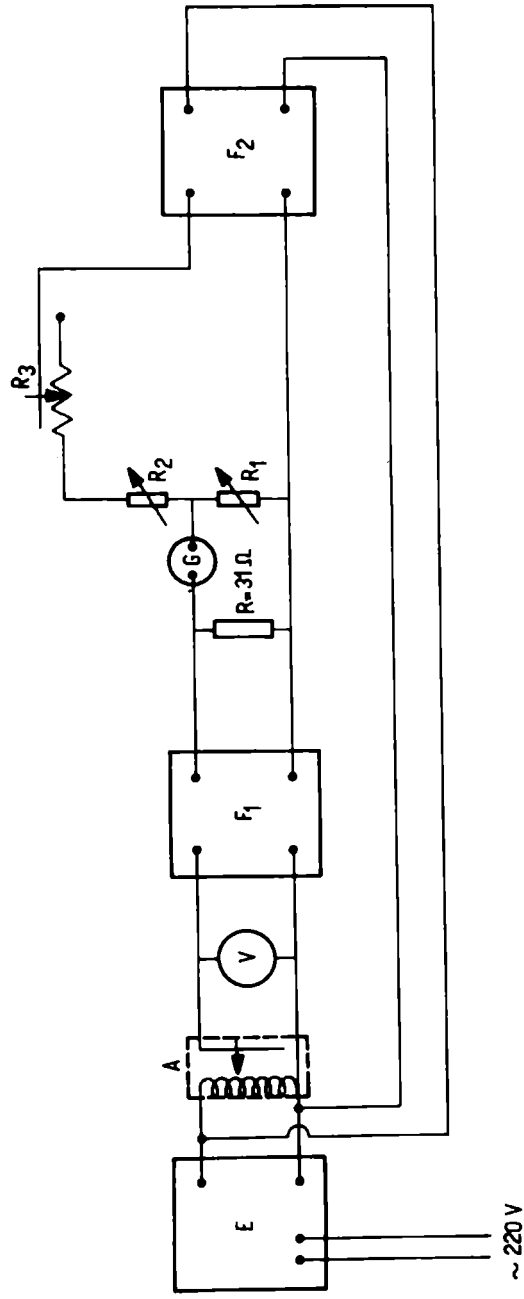
Cada una de las distintas partes integrantes del equipo calorimétrico fue examinada de acuerdo a los criterios siguientes:

Frascos Dewar. Cálculo aproximado de los ascensos térmicos que pueden esperarse cuando se utilicen en la determinación del calor de hidratación de cementos hidráulicos con el fin de saber si pueden brindar la sensibilidad requerida por el método.

Esto se llevó a cabo comparando mediante un ensayo rápido y aproximado los coeficientes de pérdida, a una sola temperatura de los frascos Dewar a utilizarse y los frascos Dewar de los calorímetros existentes de bondad probada.

El resultado indica que los calorímetros a construir tendrán por este concepto una sensibilidad similar a la de los existentes (4).

Termómetros de -10 a 60°C , graduados $0,1^{\circ}\text{C}$. Contraste de la escala, utilizando termómetros patrones. La exactitud de la escala resultó satisfactoria.



- E = Estabilizador de tensión
- A = Autotransformador
- V = Voltímetro
- G = Galvanómetro
- R = Resistencia de carga

- R_1, R_2 = Cajas de resistencias de décadas
- F_1 = Fuente a ensayar
- F_2 = Fuente para alimentar el potenciómetro
- R_3 = Resistencia de regulación

FIGURA 1 - CIRCUITO PARA MEDIR LA REGULACION DE LA FUENTE DE TENSION

Registrador electrónico de dos canales. Se realizó la verificación de correcto funcionamiento. Se compararon los alcances de tensión con los que cabe esperar al medir las tensiones o intensidades de corriente eléctrica que habrán de aplicarse al sistema eléctrico de calibración extraídos éstos de la bibliografía existente y de ensayos preliminares aproximados. Se procedió luego a la calibración del instrumento en sus diferentes alcances de tensión mediante un potenciómetro de referencia Thermocontrol tipo YHK de exacti-

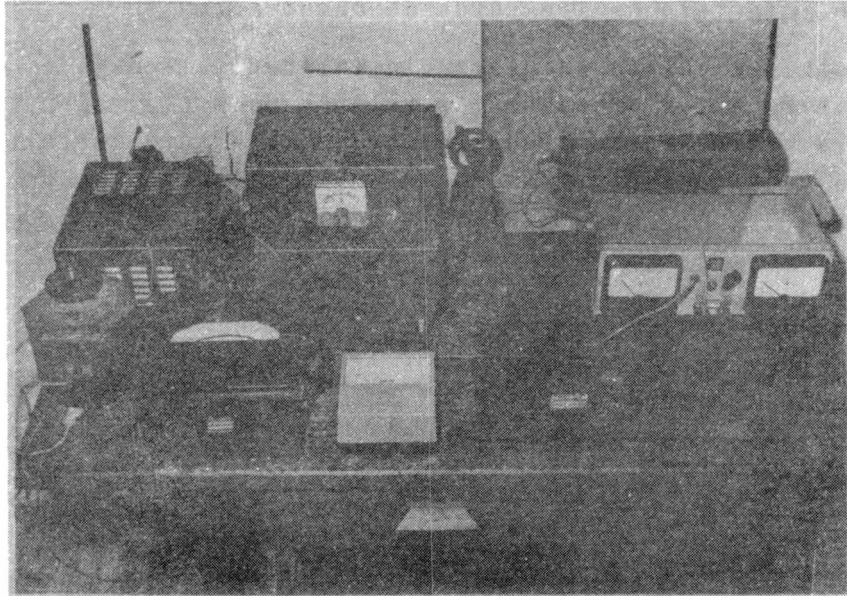


Fig. 2.- Circuito para medida de la regulación de la fuente de tensión

tud superior al registrador.

Finalmente, se realizó la comparación de su sensibilidad con la exigida por la precisión con la que debe medirse el coeficiente de pérdida de los calorímetros (4).

Fuente de tensión rectificadas. Se determinó, mediante un osciloscopio, el tipo de onda suministrada en la tensión rectificadas de salida: onda prácticamente lisa que evita usar correcciones.

Se probó la estabilidad de la tensión de salida, simulando variaciones de línea. Mediante el circuito potenciométrico esquematizado en la fig. 1 y que se observa en la fig. 2

se ha comprobado que la fuente suministra una tensión cuyos aportamientos no implicarán una dificultad en la obtención de un régimen estacionario ni afectarán la exactitud deseada en las medidas.

Sala de ensayos permanentemente acondicionada. Se ha comprobado la uniformidad y la constancia de temperatura de la sala a través de la instalación de termómetros en diferentes puntos del local y la lectura periódica de temperaturas durante un intervalo de tres días de observación.

El estudio teórico demuestra la influencia sensible de la temperatura exterior sobre los valores de α (1). Aparte de ello, la variación de dicha temperatura durante la calibración puede ocasionar perturbaciones en la obtención de un régimen constante.

PREPARACION DE LOS CALORIMETROS Y DEL EQUIPO DE CALIBRACION

Calorímetros

Consisten esencialmente en un frasco Dewar con cubierta protectora, con la tapa perforada y tapones de poliestireno expandido que permiten el paso de los termómetros pero no el movimiento del aire o el vapor de agua al sistema de calibración o ensayo.

Se dispuso de los siguientes accesorios para la preparación de los calorímetros:

- a) Cubiertas protectoras metálicas y soportes interiores para los frascos Dewar.
- b) Bases de espuma de caucho para la distribución de los esfuerzos mecánicos producidos sobre el frasco Dewar por el dispositivo de calibración y por las probetas de mortero de los ensayos.

En la construcción de los accesorios citados precedentemente se ha cuidado que la masa térmica del sistema se conser-

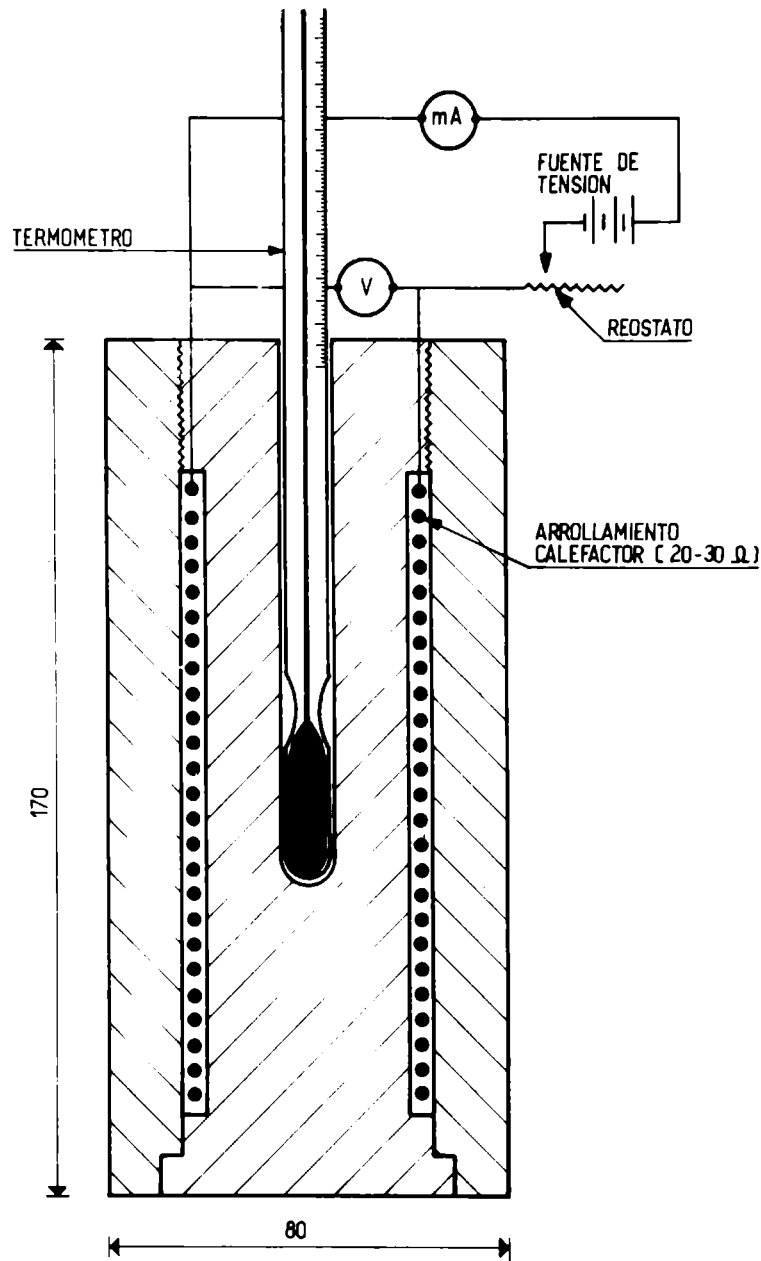


Fig. 3

ve por debajo de un límite basado en la sensibilidad deseada para el calorímetro y no afecte, por otra parte, el "retardo característico" previsto para aquéllos en los ensayos.

- c) Tapones de poliestireno expandido rígido con muelle de espuma de goma para el cierre hermético. En su preparación se ha buscado configurar un sistema tal .

que en toda la superficie del volumen de control de transferencia de calor el flujo de éste sea uniforme (4).

Construcción de los dispositivos calefactores y de medición

Por razones basadas en la semejanza que debe existir entre los modelos de flujo calórico durante la etapa de los ensayos y aquella de la calibración, los dispositivos calefactores fueron construidos de idéntica forma y dimensiones que las probetas de mortero.

El dispositivo encontrado como el más conveniente, teniendo en cuenta la rapidez con que se puede alcanzar el estado estacionario en el flujo de calor, es el que se muestra en la figura 3, y fue construido en aluminio.

Consta de dos partes cilíndricas concéntricas entre las cuales se deja un aspecto vacío.

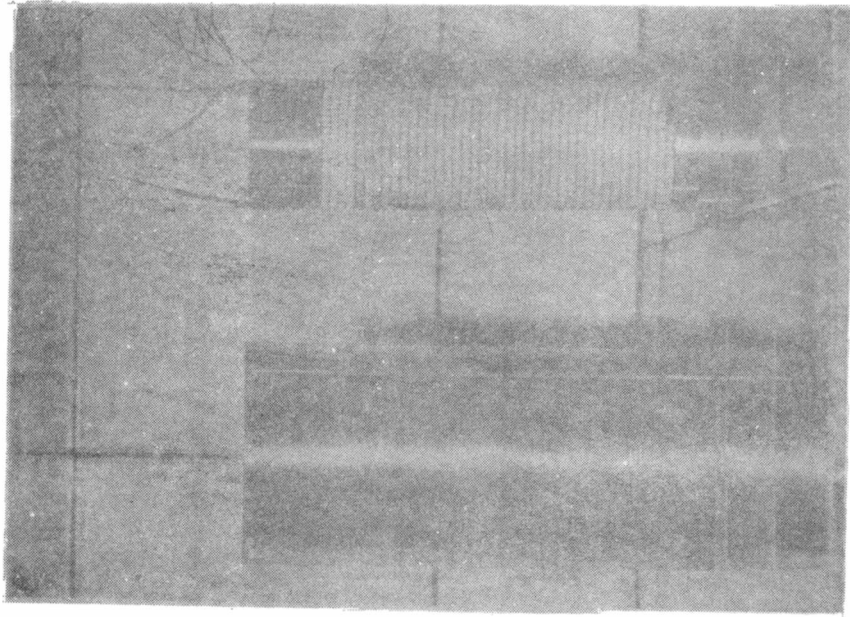
El núcleo puede ser desatornillado y lleva un arrollamiento de alambre de resistencia de Nicrom de aproximadamente 31Ω , bobinado en el alojamiento previsto para ese efecto. Este arrollamiento fue cuidadosamente aislado de las partes metálicas.

Una vez bobinado el arrollamiento, el núcleo se atornilla en la cubierta y el cilindro queda listo para ser usado (fig. 4, 5 y 6).

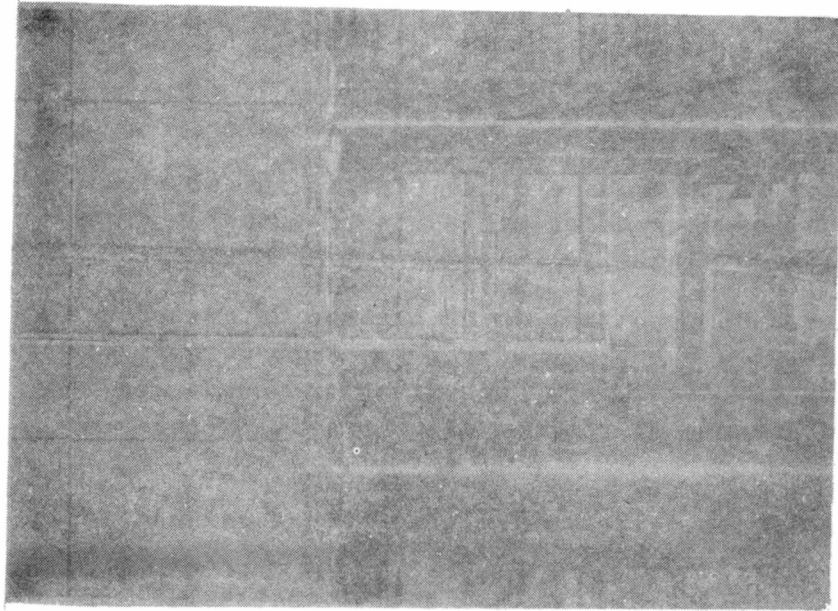
Detalles contemplados en la construcción del cilindro de calibrado

El arrollamiento fue sostenido en su posición por medio de los terminales de plástico (acrílico) construidos ex profeso. Estos debieron ser tan fuertes como para mantener las espiras de Nicrom de 0,4 mm de diámetro bien adosadas al núcleo y tan pequeños como para que no comporten un cambio sensible en la semejanza geométrica entre el cilindro calibrado y las cajas de mortero de los ensayos.

La ubicación del espacio donde se alojan las espiras de la resistencia y el tipo de accesorios aislantes para las mismas, han sido fijados de modo de obtener en el mínimo tiempo



**Fig. 5.- Cilindro para calibrado,
cubierta y núcleo babinado**



**Fig. 4.- Cubierta y núcleo del ci-
lindro para calibrado**

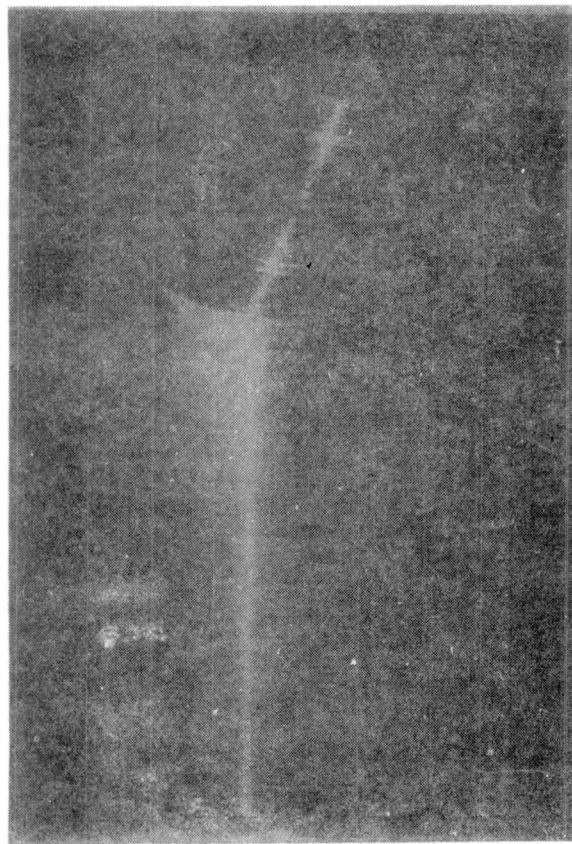


Fig. 6.- Cilindro para el calibrado,
bobinado y armado

posible el régimen estacionario de flujo de calor.

El espesor radial dado a dicho espacio fue el mínimo compatible con los accesorios aislantes (cuentas de cerámica) disponibles en plaza (fig. 3).

En la forma del bobinado se ha cuidado de evitar que la corriente eléctrica pueda producir corrientes de inducción en el cilindro que determinen una situación propensa a la inestabilidad durante el régimen estacionario de observación y medición.

En los extremos del arrollamiento se han soldado los hilos que permiten suministrar la corriente y medir la tensión aplicada en los bornes. La energía que disipan estos conductores debe ser despreciable frente a la que se disipa en el cilindro bobinado en razón de la semejanza que debe existir

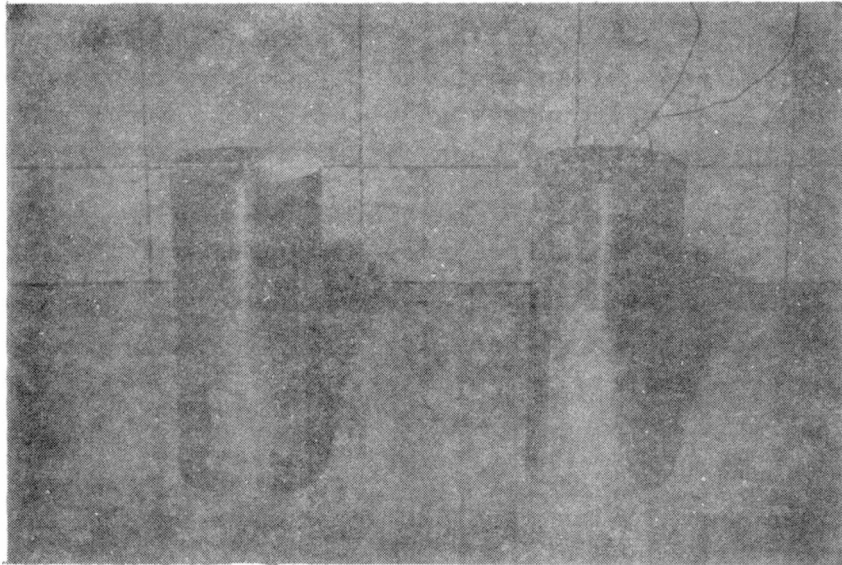


Fig. 7.- Cilindro calefactor para el
calibrado y cilindro testigo

entre los flujos calorimétricos del cilindro de calibración y de las cajas de mortero (4).

Equipo de calibración

Además del cilindro de calibrado, se ha construido otro cilindro de aluminio macizo de las mismas dimensiones que el primero y que no lleva arrollamiento eléctrico (fig. 7).

El cilindro bobinado se instala en el frasco Dewar a calibrar y el cilindro macizo en un frasco Dewar de coeficiente de pérdida conocido y que hace las veces de testigo, es decir, sirve de referencia de las temperaturas a medir. Los valores de los retardos característicos de ambos sistemas deben ser aproximadamente iguales. Para verificar esta condición, se deben calcular las masas térmicas de ambos sistemas.

El arrollamiento calefactor del cilindro se alimenta eléctricamente mediante la fuente de tensión citada al principio y cuando se alcanza el estado estacionario, es decir, cuando todo el calor generado eléctricamente es cedido al exterior manteniéndose constante la temperatura del sistema, se registra ésta, la temperatura del sistema testigo y la potencia eléctrica constante entregada.

Con estos valores puede calcularse uno de los parámetros de la calibración, el coeficiente de pérdida α correspondiente al calentamiento alcanzado. La operación se repite para temperaturas cada vez mayores y se obtiene la curva o la relación de dependencia de α con el calentamiento θ referido al testigo.

El circuito de calibración es el que se muestra en el esquema de la figura 8.

Cuando se obtiene el equilibrio térmico, la energía disipada por efecto Joule:

$$W = V.I$$

compensa exactamente las pérdidas del frasco Dewar a calibrar. Entonces tendremos:

$$W = \alpha \theta_e$$

Si se expresa α en calorías por hora y por grado de calentamiento y W en vatios, se obtiene:

$$\frac{W \cdot 3600}{4185} = \alpha \theta_e$$

o bien:

$$\alpha = 860 \frac{V \cdot I}{\theta_e} \quad \text{cal/h } ^\circ\text{C} \quad (2)$$

donde:

α coeficiente de pérdida del frasco para un calentamiento θ_e

V tensión constante medida en los bornes del arrollamiento expresada en voltios

I intensidad constante que circula por el arrollamiento expresada en amperes

θ calentamiento límite correspondiente al equilibrio térmico expresado en grados centígrados = temperatura del termo de ensayo - temperatura del termo testigo

La tensión V se mide en uno de los canales del registrador. Cuando se excede el alcance de éste, se la reduce previa-

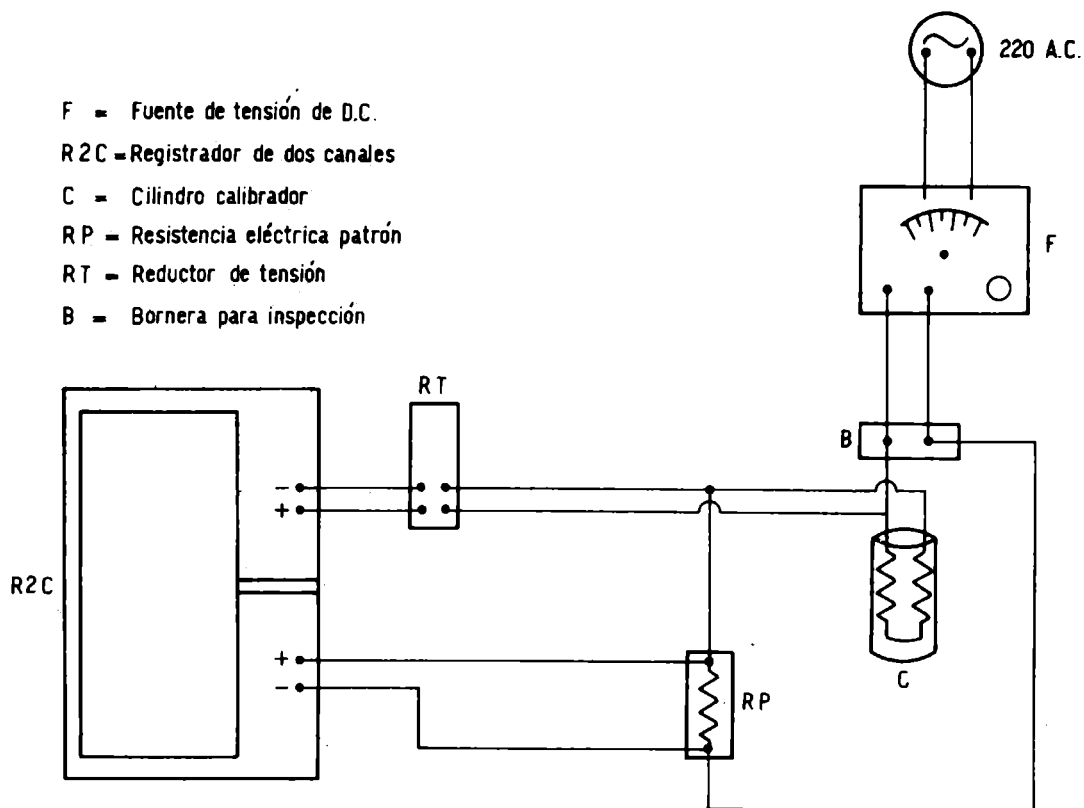


FIGURA 8 - ESQUEMA DEL CIRCUITO DE CALIBRACION DE LOS CALORIMETROS

mente, usando un divisor de voltaje de gran exactitud.

La intensidad I se mide en el otro canal del registrador a partir de la caída de tensión que origina en la resistencia patrón designada RP en el esquema del circuito (fig. 8).

El calentamiento θ_e se determina por la diferencia de temperaturas entre el frasco Dewar a calibrar y el que sirve de testigo. Estas temperaturas se miden con los termómetros cuya precisión estará de acuerdo a la magnitud de θ_e .

RESULTADOS OBTENIDOS

Determinación del coeficiente de pérdida.

El circuito básico de la fig. 8 fue posteriormente modi-

ficado por la incorporación de un amperímetro que se colocó en serie con la resistencia patrón y un voltímetro dispuesto para medir la caída de tensión a través de la resistencia del calorímetro, del amperímetro y la resistencia patrón.

Se practicó esta modificación del circuito debido a que la obtención de una temperatura rigurosamente constante (régimen estacionario) o el paso de una temperatura de régimen a otra, demandaba como se había previsto, un intervalo de tiempo del orden de 48 horas. Con el uso de los instrumentos de aguja para la observación de la constancia o la variación de la potencia eléctrica se consigue una importante economía de papel, tinta y energía eléctrica.

El registrador se conecta, para cada determinación, recién cuando existe la certeza de haberse alcanzado la estabilidad de temperatura y por su mayor variedad de alcances esto permite aumentar la precisión de las medidas de tensión y de intensidad de corriente.

Debido al largo tiempo necesario para alcanzar un régimen constante, también el amperímetro se retira temporariamente del circuito para preservarlo de un calentamiento excesivo y en su reemplazo se coloca una resistencia eléctrica del mismo valor.

Cuando el amperímetro se restituye al circuito, la observación de las temperaturas y la potencia eléctrica se prolonga no menos de 4 horas, a partir de ese instante, con el propósito de tener la certeza de que se ha alcanzado el régimen estacionario.

En estas condiciones llegaron a obtenerse medidas fidedignas y de buena repetibilidad. El circuito completo para la calibración, con los instrumentos de aguja (amperímetro y voltímetro), la resistencia que sustituía temporariamente al amperímetro, el registrador de dos canales (para la medición exacta de la tensión eléctrica y la intensidad de corriente), la resistencia patrón y las llaves de dos vías para conectar uno u otro sistema de medición, es el que se muestra en la fig. 9.

Para tener una pauta de la exactitud de las medidas efectuadas en la calibración de los termos, la primera operación

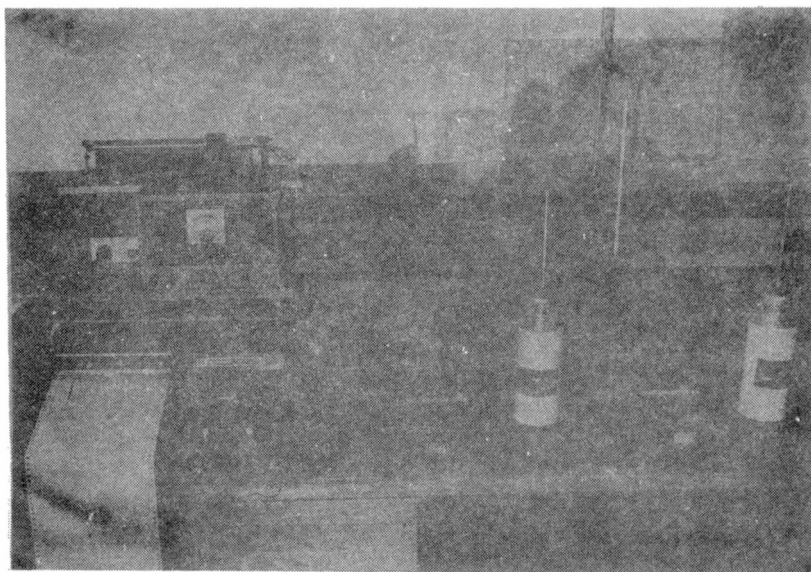


Fig. 9.- Circuito definitivo para la determinación de α

efectuada fue la recalibración de uno de los calorímetros provistos por el CERILH, y que lleva el n° 464. En esta calibración se usó como termo compensador de las variaciones ambientales de temperatura (testigo de ambiente), el termo n° 459, provisto también por dicho instituto.

La tabla I muestra los valores de α provistos con el calorímetro y los obtenidos en nuestra recalibración. Puede apreciarse que la concordancia es satisfactoria. El mayor apartamiento observado no alcanza a 2 por ciento, que está por debajo del error máximo calculado para el método.

Los valores de coeficientes de pérdida α provistos por la ficha de calibración original de termo n° 464 han sido calculados con la expresión

$$\alpha = 0,075 \theta + 18,5$$

que vale rigurosamente cuando la temperatura ambiente es muy próxima a 20°C.

Por ese motivo los valores de α obtenidos en nuestra recalibración para los valores de θ de 8,24 y 13,50°C y que fueron determinados a la temperatura ambiente de 22,5 y 22,0°C, respectivamente, fueron corregidos para una temperatura ambiente de 20°C mediante la ecuación de cálculo siguien-

te (1):

$$\alpha = \frac{T_a}{T'_a} \cdot \alpha'$$

en la cual α y α' designan los coeficientes medidos a las temperaturas ambientes respectivas T_a y T'_a , expresadas en grados absolutos, para un mismo calentamiento θ .

Las tablas II, III y IV dan los valores de los coeficientes de pérdida de los termos nº 461, 466 y 500 y son válidos a temperaturas ambientes próximas a 20°C.

El cálculo del calor de hidratación de un cemento implica como puede verse en la ecuación (1) la integración del producto $\alpha \theta$ que puede efectuarse de varios modos. En nuestro programa de cálculo, que se realizó por computadora, el producto se ha desarrollado en la forma:

$$\alpha \theta = A \theta + B \theta^2 \quad (3)$$

expresión en la que A y B son constantes de calibración propias de cada frasco aislante, puesto que invariablemente la variación de α con el calentamiento θ sigue esta ley lineal:

$$\alpha = A + B \theta$$

De este modo la calibración se reduce a obtener los valores de A y B para cada termo. Para calcular estas constantes previamente debe comprobarse, desde luego, la linealidad de la variación, sea gráficamente (α versus θ) o por otro método.

Por lo dicho, al pie de cada tabla se da la ecuación de variación lineal propia del termo considerado, deducido de los valores experimentales. En las tablas II y siguientes, los valores de α calculados con esta ecuación se designan α_L .

Recordamos que en las tablas mencionadas el calentamiento de equilibrio θ_e está dado por:

$$\theta_e = T_F - T_o$$

donde:

T_F temperatura del cilindro de aluminio en el frasco que se calibra

T_0 temperatura del cilindro de aluminio en el frasco testigo.

Las temperaturas mencionadas se han tomado con termómetros similares y con escalas coincidentes.

La caída de tensión entre los bornes de la resistencia calefactora se expresa en voltios y se designa por V y la intensidad de corriente en amperes, se designa por I.

Con las magnitudes mencionadas se calcula el valor de coeficiente de pérdida α aplicando la ecuación (2). Este valor se expresa en calorías/hora, grado centígrado.

Determinación de la masa térmica de los frascos aislantes

Se ha visto que el uso de la ecuación de cálculo del calor de hidratación (ecuación 1) requiere el conocimiento de la masa térmica M o capacidad calorífica del sistema.

En la definición de esta masa térmica participan a su vez la masa térmica del mortero, la masa térmica de los accesorios (recipiente de hojalata, tubo de vidrio y aceite) y la masa térmica del frasco aislante vacío. En consecuencia se puede expresar:

$$M = m + u + u' \quad (4)$$

donde:

m masa térmica del mortero

u masa térmica del frasco

u' masa térmica de los accesorios

Tanto m como u' se pueden calcular a partir de los pesos y de los calores específicos de los componentes del mortero y de cada uno de los accesorios.

En cambio u, que es un valor característico de cada frasco, se mide de una vez por todas por un método de enfriamiento espontáneo.

La ventaja de este procedimiento es la de permitir un cálculo rápido de la masa calorífica total M, cualquiera que sea el peso del mortero.

Para determinar u por enfriamiento espontáneo es conve-

niente utilizar el mismo cilindro de aluminio aplicado en la determinación de a .

A partir del instante en que se ha determinado un punto de la curva de calibración en el cual la temperatura del cilindro es T_0 y el calentamiento θ , que permanece constante debido al régimen estacionario, se corta la corriente y se dispara el cronómetro.

A continuación se efectúan lecturas periódicas del tiempo y del calentamiento. Con estos valores se puede levantar la curva $\theta = \theta(t)$ que ha de servir para calcular M como se indica a continuación.

Un balance calorífico en las condiciones indicadas dice que:

$$0 = M(\theta_t - \theta_0) + \int_0^t a\theta dt$$

de donde:

$$M = \frac{\int_0^t a\theta dt}{\theta_0 - \theta_t} \quad (5)$$

y M , es decir la masa calorífica total, estará ahora dada por:

$$M = m_A + u$$

donde:

m_A masa calorífica del cilindro calefactor de aluminio

u masa calorífica del frasco vacío

La integral

$$\int_0^t a\theta dt$$

se calcula por una integración gráfica del producto $a\theta = f(t)$ que puede trazarse puesto que se conoce la ecuación de calibración que liga a con θ y que tiene la forma:

$$a = A + B\theta$$

Una vez calculado M se obtiene u de la expresión:

$$u = M - m_A$$

y m_A se calcula a partir de los pesos y de los calores específicos de los diversos componentes del cilindro calefactor.

A continuación se da un ejemplo de cálculo. En la recalibración del termo nº 464 se practicó un enfriamiento espontáneo y los valores del calentamiento obtenidos en su transcurso se dan en la tabla V.

Con ellos se calculó la integral

$$\int_0^t \alpha \theta dt$$

del siguiente modo: primero se ha descompuesto dicha integral escribiendo el producto $\alpha \theta$ en la forma ya vista

$$\alpha \theta = A\theta + B\theta^2$$

con lo que se obtiene

$$\int_0^t \alpha \theta dt = \int_0^t A\theta dt + \int_0^t B\theta^2 dt$$

donde A y B son las constantes determinadas por la recalibración del frasco nº 464 ya citado que se dan en la tabla I, y que por ser constantes permiten escribir

$$\int_0^t \theta dt = A \int_0^t \theta dt + \int_0^t \theta^2 dt$$

luego con los datos de la tabla V se han trazado las curvas:

$$\theta = \theta(t) \quad \text{y} \quad \theta^2 = F(t)$$

Finalmente las integrales

$$\int_0^t \theta dt \quad \text{y} \quad \int_0^t \theta^2 dt$$

se han calculado mediante una planimetría de las áreas comprendidas entre la curva correspondiente, el eje de abscisas y las ordenadas que pasan por $t = \theta$ y por $t = 5,75$ horas para este caso.

En definitiva el cálculo de M, para el termo nº 464, es el siguiente:

Valores de θ y de t : tabla V

$$\theta_0 = 13,68^{\circ}\text{C}; \theta_t = 11,00^{\circ}\text{C}$$

$$A = 18,45 \text{ cal/h } ^{\circ}\text{C}; B = 0,0806 \text{ cal/h } (^{\circ}\text{C})^2, \text{ tabla I}$$

$$\int_0^t \theta \, dt = 70,85^{\circ}\text{C h}$$

$$\int_0^t \theta^2 \, dt = 877,45 (^{\circ}\text{C})^2 \text{ h}$$

$$\int_0^t a \theta \, dt = 18,45 \times 70,85 + 0,0806 \times 877,45 = 1377,9 \text{ calorías}$$

$$M = \frac{\int_0^t a \theta \, dt}{\theta_0 - \theta_t} = \frac{1377,9}{2,68} = 514,1 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}$$

Masa del cilindro calefactor de aluminio, $m_c = 2180,5 \text{ g}$

Con la aproximación que representa considerar al cilindro calefactor compuesto únicamente de aluminio resulta:

$$m_A = m_c C_A = 2180,5 \times 0,215 = 468,8 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}$$

donde C_A es el calor específico del aluminio, $0,215 \text{ cal/g } ^{\circ}\text{C}$, y m_A es la masa calorífica del cilindro calefactor.

Así se llega para la masa calorífica del frasco vacío u al valor

$$u = M - m_A = 514,1 - 468,8 = 45,3 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}$$

El valor de u fijado en la ficha de calibración original es:

$$u = 55,0 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}$$

de modo que considerando a éste como el valor más exacto, tenemos para este caso un error u de $9,7 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}$ y un error porcentual u

$$u \% = \frac{9,7}{55} \times 100 = 17$$

Puesto que u es sólo una pequeña parte de la masa calo-

rífica total M que se us en los cálculos y que se ha definido en la ecuación (4), el error que debe tenerse en cuenta para decidir la utilización del valor obtenido es el que puede calcularse por la expresión:

$$\Delta M \% = \frac{\Delta u}{M} \times 100$$

Los valores que alcanza generalmente M son de aproximadamente 480 cal/°C con lo cual se tiene que

$$\Delta M \% = \frac{9,7}{480} \times 100 = 2,0$$

Además la masa calorífica M se utiliza para calcular el calor latente, el cual es sólo una parte menor de la medida del calor de hidratación. Por lo tanto debe advertirse que el error porcentual en este último será menor del 1 por ciento, careciendo en consecuencia de importancia práctica.

De todos modos en la determinación de u en los frascos nº 461, 466 y 500, que no cuentan con otra calibración que no sea la realizada en este trabajo, la precisión de las medidas ha sido aumentada haciendo experimentar a los frascos un descenso de temperatura $\theta_0 - \theta_t$ bastante mayor que en el mostrado en este ejemplo.

Para el cálculo de u de los frascos citados arriba se ha usado un valor de m_A de la masa térmica del cilindro calefactor determinada teniendo en cuenta los pesos y calores específicos de todos los componentes del mismo y cuyo valor es

$$m_A = 472,8 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

Los resultados de las determinaciones de u se muestran en la tabla VI.

Elección del frasco testigo compensador de ambiente

Puesto que los valores del coeficiente de pérdida α y de la masa térmica μ del frasco que cumple la función de testigo se utilizan sólo eventualmente y con la única finalidad de efectuar correcciones de segundo orden en el cálculo del calor de hidratación de los cementos resulta suficiente la exactitud que se obtiene en su calibración mediante la determinación de sólo dos valores de α correspondientes a dos ascensos térmicos θ , bastante distanciados entre sí, tal como se hizo

para el termo nº 500. También es suficiente la exactitud con que se ha medido su masa térmica.

Los valores encontrados permiten concluir que para las condiciones de trabajo utilizadas no es necesario en general efectuar correcciones.

Para probarlo se examinará la tabla VII, donde se indican los retardos térmicos característicos calculados con los valores de α y de μ de los frascos calibrados y con la composición de mortero más frecuentemente usada. Los valores de α usados en este cálculo corresponden a un ascenso térmico medio θ_m de 14°C .

Hasta ahora se ha estado utilizando para testigo compensador de ambiente el termo nº 459 que está provisto de una ficha de calibración completa suministrada por los proveedores (C.E.R.I.L.H. París) (1). Se ve que su retardo térmico está bastante alejado, por ejemplo, de los termos nº 461 y 466.

Según las recomendaciones expuestas en la página 180 de la referencia (3) podemos formar con los termos nº 466 y 459 una pareja para ensayos duplicados usado ahora como testigo compensador de ambiente, por ejemplo, el termo nº 500.

El valor ideal del retardo térmico M'_0/a'_0 del testigo compensador está dado por la expresión:

$$\frac{M_i + M_j}{\alpha_i + \alpha_j} = \frac{M'_0}{\alpha'_0}$$

Los subíndices i, j corresponderán entonces a los termos nº 466 y 459. Los valores son los siguientes:

$$\begin{aligned} M_i &= 486,85 \text{ cal}/^{\circ}\text{C} \\ &= 44,88 \text{ cal/h } ^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_j &= 478,25 \text{ cal}/^{\circ}\text{C} \\ &= 18,47 \text{ cal/h } ^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

Con lo cual se obtiene:

$$\frac{M'_0}{\alpha'_0} = \frac{965,1}{63,35} = 15,28 \text{ h}$$

Este valor teórico del testigo ideal es tan próximo al valor $M_0/a_0 = 16,72$ h del termo nº 500, precisamente, que la elección de este frasco como testigo de la pareja de frascos citada no ofrece dudas y en tal caso no existirá la necesidad de efectuar correcciones por desequilibrio.

Se verá ahora de qué orden sería la corrección por desequilibrio entre este nuevo testigo y los restantes frascos del conjunto. Para ello se eligió el termo nº 467, que en el conjunto es el que presenta el valor del retardo térmico más apartado del que corresponde al presente testigo, es decir al termo nº 500.

El fundamento y las ecuaciones para el cálculo de dicha corrección por desequilibrio se han establecido en un trabajo anterior ya citado (1). Su expresión final es la siguiente:

$$I_T = \frac{M_2}{c} (\bar{\tau} - \tau_0) + \frac{M_1}{a_1 c} I$$

donde:

I_T (cal/g)	corrección total por desequilibrio para el calor de hidratación de un cemento al tiempo que corresponda.
M (cal/°C)	masa térmica del frasco, mortero y accesorios.
a (cal/h, °C)	coeficiente de pérdida del frasco aislante.
c (g)	peso de cemento en el mortero.
$\bar{\tau}$ (°C)	temperatura del testigo al tiempo para el cual se calcula el calor de hidratación.
τ_0 (°C)	temperatura inicial del testigo.
I	integral curvilínea de $a(\bar{\tau}, t)$ en los intervalos de temperatura τ_0 a $\bar{\tau}$ y de tiempo 0 a t .
1 y 2	subíndices que designan al sistema testigo y al sistema de ensayo respectivamente.

En la sala de ensayos la variación máxima de temperatura del ambiente y por ende del testigo, es de aproximadamente $1,5^\circ\text{C}$.

La integral curvilínea tomará el valor máximo posible si se supone que esta variación de temperatura es de un solo sentido. La corrección calculada para esa condición será también la máxima.

En este caso la integral curvilínea I resulta igual a:

$$I = a_2 \sum \Delta \zeta_i = a_2 (\zeta - \zeta_0)$$

Con las expresiones vistas y los valores correspondientes que son los siguientes:

Termo de ensayo nº 467

$$M_2 = 487,85 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$a_2 = 17,74 \text{ cal/h }^\circ\text{C}$$

$$c = 350$$

Termo testigo nº 500

$$M_1 = 453,85 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$a = 27,14 \text{ cal/h }^\circ\text{C}$$

$$\zeta - \zeta_0 = 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

Se obtiene:

$$\frac{M_2}{c} (\zeta - \zeta_0) = \frac{487,85 \times 1,5}{350} = 2,09 \text{ cal}$$

$$I = a_2 (\zeta - \zeta_0) = 17,74 \times 1,5 = 26,61$$

$$\frac{M_1}{a_1 c} I = \frac{453,85}{27,14 \times 350} \times 26,61 = 1,27$$

con lo cual la corrección total I_T resulta igual a

$$I_T = 2,09 + 1,27 = 3,36 = 3,4 \text{ cal/g}$$

que resulta inferior al error probable del método (3) no obstante ser la corrección máxima posible. Normalmente las co-

correcciones reales practicables son aún menores.

En consecuencia, la elección del termo nº 500 como testigo compensador excluirá, en general, la necesidad de efectuar correcciones por desequilibrio y la precisión con que se han determinado los valores de α y de M es más que suficiente.

Estos valores calculados para el termo nº 467 permiten ver que todos los termos del conjunto pueden usarse para ensayos independientes cuando se usa como testigo el termo $N = 500$.

Desde luego que las correcciones, que son practicables en todos los casos, aumentarán la precisión de los valores del calor de hidratación.

En otro de los trabajos citados (2) puede consultarse un procedimiento práctico para equilibrar los retardos térmicos del frasco testigo y del frasco de ensayo.

CONCLUSIONES

1. Los resultados obtenidos con este equipo de calibración son satisfactorios como lo ponen de manifiesto los valores de precisión y de linealidad obtenidos.

2. Por el método del punto fijo, el uso de una fuente de tensión rectificable regulable conduce a la obtención de una exactitud prácticamente tan buena como la obtenida usando corriente directa de un acumulador de 100 watios. Con la tensión rectificable, el equilibrio térmico se alcanza más lentamente, pero sobre todo en trabajos de largo alcance se economiza el tiempo y el equipo necesario para la carga del acumulador. Otras ventajas son las derivadas de la reducción en volumen y peso del equipo y del hecho de estar exento de las interrupciones a que está expuesto el uso del acumulador.

3. En lugar del trazado habitual de gráficos de las rectas de calibración de los termos, es decir de la relación lineal de α con θ , se ha preferido formar los coeficientes A y B de dicha relación lineal. Dichos coeficientes han sido es-

tablecidos por el método de mínimos cuadrados. La precisión en la medida de aquéllos ha sido expresada mediante el parámetro estadístico designado como linealidad de los puntos experimentales. La precisión se informa como error porcentual respecto a un valor de referencia. Estos valores son independientes de las escalas gráficas.

4. El procedimiento simplificado practicado sobre el termo nº 500 puede también usarse para descartar frascos cuyos retardos térmicos no son compatibles con los de un conjunto de termos o exigirían correcciones muy grandes por desequilibrio. Por lo tanto su aplicación es más general de lo que podría inferirse de este caso un tanto especial para el cual, por otra parte, resulta enteramente válida. La exposición del procedimiento resulta además oportuna por cuanto ilustra sobre la importancia de la comparación de los retardos térmicos de los frascos en momentos en que el método calorimétrico está en vías de ser normalizada y resulta conveniente insistir sobre el concepto de equilibrio térmico.

5. La calibración de los calorímetros nº 461, 466 y 500 implica duplicar la capacidad de ensayos del sector, en lo que respecta a unidades calorimétricas disponibles.

BIBLIOGRAFIA

1. Alegre, R. - La calorimetría de los cementos en el C.E.R. I.L.H. C.E.R.I.L.H., publicación Técnica nº 119.
2. Cleret de Langavant, . - El empleo del Método Thermos. C.E.R.I.L.H., publicación Técnica nº 67, año 1954.
3. Gainza, J. A., Del Amo, B., Giménez, F. y Biganzoli, R. - Puesta a punto del método del frasco aislante. LEMIT-ANALES. Serie II, nº 256.
4. Gainza, J. A. - Consideraciones teóricas y prácticas acerca del diseño y la calibración de calorímetros del método del frasco aislante.

Agradecimientos

Los autores agradecen la cooperación de la Sección Mecánica de Precisión y en especial, la del Sr. Alcides Tántera quien con su aplicación y habilidad ha hecho posible la construcción del cilindro calefactor para las calibraciones y de otros accesorios de delicada ejecución. Agradecen, además, la colaboración del Tco. Qco. Enrique A. Britos que por su dedicación a las tareas normales de la Sección ha permitido que el personal de la misma pudiera consagrar parte de su tiempo a las numerosas exigencias de este proyecto.

Nota.- Con el fin de no quitar claridad al texto de este trabajo se ha omitido del mismo una serie de detalles técnicos, de ensayos y de cálculos complementarios que ha sido necesario realizar con el objeto de obtener la seguridad y precisión que se ha considerado conveniente dar a los resultados. Dichos cálculos podrán consultar en una próxima publicación que aparecerá bajo el título de "Consideraciones teóricas y prácticas acerca del diseño y la calibración de calorímetros del método del frasco aislante".

TABLA I

RECALIBRACION DEL FRASCO AISLANTE N° 464

V (V)	I (A)	T _F (°C)	T ₀ (°C)	θ _e (°C)	α' (cal/h.°C)	α (cal/h.°C)	α ₀ (cal/h.°C)	$\Delta \alpha \%$ $= \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} \cdot 100$
2,710	0,0705	29,85	21,61	8,24	19,959	19,440	19,118	1,70
3,447	0,0818	35,40	21,90	13,50	19,721	19,321	19,512	- 0,98
3,458	0,0899	34,68	21,00	13,68	19,550	19,550	19,526	0,12
4,790	0,1000	41,50	21,00	20,50	20,100	20,100	20,038	0,31

Notas: α' = coeficiente de pérdida observado a la temperatura ambiente de la experiencia

α = coeficiente de pérdida calculado para una temperatura ambiente de 20°C

α₀ = coeficiente de pérdida consultado en la ficha de calibración original (CERILH)

α₀ = 0,075 θ + 18,50 Ecuación de calibrado original (CERILH)

α = 0,0806 θ + 18,45 Ecuación de recalibración (LEMIT)

Estas ecuaciones tienen validez para temperaturas ambiente muy próximas a 20°C

TABLA II.- CALIBRACION DEL FRASCO AISLANTE N° 461

V (V)	I (A)	T _F (°C)	T ₀ (°C)	θ _e (°C)	α (cal/h.°C)	α - α _L /α _L · 100 (%)
3,414	0,0880	27,71	19,93	7,78	33,217	0,00
4,548	0,1186	34,00	20,44	13,56	34,218	2,47
5,785	0,1489	41,92	19,92	22,00	33,682	0,10
6,790	0,1747	50,20	20,10	30,10	33,902	0,00

Ecuación de calibración: $\alpha_L = 0,0307 \theta + 32,978$ (válida para temperaturas ambiente próximas a 20°C)
 Linealidad de los puntos experimentales = 1,4 %

TABLA III.- CALIBRACION DEL FRASCO AISLANTE N° 466

V (V)	I (A)	T _F (°C)	T ₀ (°C)	θ _e (°C)	α (cal/h.°C)	α' - α _L /α _L · 100 (%)
3,013	0,0802	25,32	20,65	4,67	44,501	0,683
5,273	0,1355	34,77	20,89	13,88	44,280	- 1,320
6,415	0,1659	41,90	21,38	20,52	45,569	0,470
8,202	0,2103	53,32	21,25	32,07	46,274	0,162

Ecuación de calibración: $\alpha_L = 0,073 \theta + 43,858$ (válida para temperaturas ambiente próximas a 20°C)
 Linealidad de los puntos experimentales = 0,905 %

TABLA IV
CALIBRACION DEL FRASCO AISLANTE N° 500

V (V)	I (A)	T _F (°C)	T _O (°C)	θ _e (°C)	α
2,504	0,0645	26,50	21,30	5,20	26,715
5,303	0,1365	43,91	21,42	22,49	27,686

Ecuación de calibración: $\alpha_L = 0,056 \theta + 26,43$ (válida para el intervalo de θ comprendido entre 0°C y 22,5°C, y para temperaturas ambiente próximas a 20°C)

TABLA V

DETERMINACION DE μ POR ENFRIAMIENTO
ESPONTANEO DE UN CILINDRO DE ALUMINIO

Termo n° 464

Tiempo (h y min)	T_f (°C)	T_o (°C)	$\theta = T_f - T_o$ (°C)	θ^2 (°C) ²
0	35,00	21,32	13,68	187,1
0-15	34,85	21,35	13,55	183,6
0-30	34,73	21,35	13,38	179,0
0-60	34,52	21,39	13,13	172,4
1-30	34,31	21,41	12,90	166,4
2-00	34,11	21,45	12,66	160,3
4-30	33,05	21,52	11,53	132,9
5-00	32,84	21,53	11,31	127,9
5-30	32,64	21,53	11,11	123,4
5-45	32,53	21,53	11,00	121,0

TABLA VI
VALORES DE μ DE LOS FRASCOS AISLANTES, OBTENIDOS POR ENFRIAMIENTO ESPONTANEO

Frasco n°	Tiempo de enfriamiento t (h)	Calentamiento inicial θ_0 (°C)	Calentamiento final θ_t (°C)	Enfriamiento $\theta_0 - \theta_t$ (°C)	Masa calorífica del frasco vacio μ (cal/°C)
464	5,75	13,68	11,00	2,68	45,3
461	6,00	30,10	20,39	9,71	47,0
466	6,00	32,07	18,97	13,10	60,2
500	4,75	14,05	10,86	3,19	27,4

TABLA VII

RETARDOS TERMICOS CARACTERISTICOS DE LOS FRASCOS AISLANTES CON MORTERO

Frasco aislante		Masa térmica total	Retardo térmico para un ascenso de temperatura θ de 14°C		
nº	M (cal/°C)	M (cal/°C)	d = M/a (h)		
(C, L)	464	481,45	24,63	$M = m + u + u'$	
(L)	461	473,45	14,17	$m = 0,995 (1400 \cdot 18 + 0,9 \cdot 175) = 0,995 \cdot 409,5 = 407,45 \text{ cal/°C}$	
(L)	466	486,85	10,84	$\mu' = 130 \cdot 0,1 + 6 = 19 \text{ cal/°C}$	
(L)	500	453,85	16,72	$\mu = \text{valores dados en la tabla VI}$	
(C)	459	478,25	25,99	0,18 = calor específico medio de la mezcla cemento y arena, cal/g, °C	
(C)	456	487,05	27,04	0,90 = calor específico medio del agua, cal/g, °C	
(C)	467	487,85	27,50	0,10 = calor específico medio de la hojalata, cal/g, °C	
				6 = masa térmica del tubito de ensayo + aceite + termómetro, cal/°C	
				1400 = peso del cemento + arena, g	
				175 = peso del agua, g	
(L) Calibrado en LEMIT				0,995 = peso más frecuente de mortero contenido en recipiente/peso nominal de mortero	
(C) Calibrado en CERILH					

M (cal/°C) = Masa térmica del frasco aislante, mortero y accesorios

m (cal/°C) = Masa térmica del peso más frecuente de mortero contenido en el recipiente de hojalata

μ (cal/°C) = Masa térmica del frasco aislante vacío

μ' (cal/°C) = Masa térmica de los accesorios (recipiente de hojalata, tubito de ensayo, aceite y termómetro)